

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

EP -469405 A

9206



BASIC

amt

ce

brevets

Veröffentlichungsnummer: 0 469 405 A1 ✓

92042812

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 91112091.3

(51) Int. Cl.⁵ C08K 5/17, C08F 8/30,
C08F 14/06

(22) Anmeldetag: 19.07.91

(30) Priorität: 30.07.90 DE 4024154

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.02.92 Patentblatt 92/06

(94) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB LI NL

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Grubert, Heinrich, Dr.
Hahnbergweg 21/1
W-6900 Heidelberg(DE)
Erfinder: Dersch, Rolf, Dr.
Kastanienweg 11 c
W-6730 Neustadt(DE)

(54) Wässrige Polymerisatdispersionen.

(57) Wässrige Polymerisatdispersionen, die dadurch erhältlich sind, daß man ein Monomerenmisch, das 10 bis 100 Gew.-% an halogenhaltigen Monomeren enthält, in Gegenwart von 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Monomerenmisch, an ausschließlich anionischen und/oder nichtionischen grenzflächenaktiven Substanzen nach der Methode der radikalischen Emulsionspolymerisation in wässrigem Medium polymerisiert und den pH-Wert der wässrigen Phase der dabei anfallenden wässrigen Polymerisatdispersion durch Zugabe von von Ammoniak sowie von primären und sekundären Aminen verschiedenen basischen Mitteln auf einen Wert von 5 bis 10 einstellt, wobei die Zugabe der basischen Mittel vor, während und/oder nach der Emulsionspolymerisation erfolgen kann.

AQ. POLYMER DISPERSIONS
OBTD. BY RADICAL EMULSION
POLYMERISATION + OF HALOGEN
-CONTG. MONOMERS USING
SELECTED SURFACTANTS,
AGENTS HAVE PH ADJUSTED
WITH SELECTED BASIC REAGENTS
TO PREVENT DISCOLORATION

EP 0 469 405 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft wäßrige Polymerisatdispersionen, die dadurch erhältlich sind, daß man ein Monomergemisch, das 10 bis 100 Gew.-% an halogenhaltigen Monomeren enthält, in Gegenwart von 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Monomergemisch, an ausschließlich anionischen und/oder nichtionischen grenzflächenaktiven Substanzen nach der Methode der radikalischen Emulsionspolymerisation in wäßrigem Medium polymerisiert und den pH-Wert der wäßrigen Phase der dabei anfallenden wäßrigen Polymerisatdispersion durch Zugabe von von Ammoniak sowie von primären und sekundären Aminen verschiedenen basischen Mitteln auf einen Wert von 5 bis 10 einstellt, wobei die Zugabe der basischen Mittel vor, während und/oder nach der Emulsionspolymerisation erfolgen kann.

Wäßrige Polymerisatdispersionen mit im Polymerisatanteil eingebauten halogenhaltigen Monomeren eignen sich in vielfältiger Weise als Bindemittel, insbesondere dort, wo auf erhöhte Brandsicherheit Wert gelegt wird, da ihre Verfilmungen eine reduzierte Neigung zum Entflammen aufweisen.

Es ist bekannt, daß die wäßrige Phase von ohne basische Hilfsmittel hergestellten wäßrigen Polymerisatdispersionen in der Regel einen pH-Wert < 5 aufweist, was sich für zahlreiche Verwendungen nachteilig auswirkt, so daß der pH-Wert im allgemeinen durch Zusatz basischer Mittel erhöht wird.

Aus der DE-A 2 246 499 ist bekannt, den pH-Wert der wäßrigen Phase von wäßrigen Polymerisatdispersionen mit einpolymerisiertem Vinylchlorid und/oder Vinylidenchlorid im Polymerisatanteil durch Zugabe basischer Stoffe wie Ammoniak, Alkalilauge, Amine, Sulfide oder basische Metallverbindungen aus der 2. Gruppe des Periodensystems zu erhöhen. Nachteilig an diesen Polymerisatdispersionen ist jedoch, daß sich die ursprünglich weißen Dispersionen bei der Neutralisation braun verfärben, wobei gemäß der Lehre der DE-A 2 246 499 die geringste Verfärbung bei der Verwendung von Ammoniak als basischem Stoff auftritt. Durch Zusatz einer Epoxidverbindung läßt sich das Verfärben gemäß der DE-A 2 246 499 im wesentlichen unterdrücken.

Aufgabe, der vorliegenden Erfindung war, wäßrige Polymerisatdispersionen mit einpolymerisierten halogenhaltigen Monomeren im Polymerisatanteil zur Verfügung zu stellen, deren pH-Wert durch Zusatz basischer Mittel auf einen Wert von 5 bis 10 eingestellt wird und die ebenso wie ihre Verfilmungen auch ohne Zusatz einer Epoxidverbindung auch nach längerer Lagerung im wesentlichen keine Verfärbung aufweisen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten wäßrigen Polymerisatdispersionen gefunden.

Bevorzugte halogenhaltige Monomere sind Vinylbromid, Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, unter denen Vinylchlorid und Vinylidenchlorid besonders bevorzugt werden. Als Comonomere eignen sich beispielsweise Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 10 C-Atome enthaltenden aliphatischen Alkoholen, wobei die Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, n-, iso- und tert.-Butyl-, n-Hexyl- sowie 2-Ethylhexylester bevorzugt sind. Ferner eignen sich als Comonomere α,β -monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren wie Acryl- und Methacrylsäure, Vinylester niederer Alkancarbonsäuren wie Vinylacetat und Vinylpropionat, Nitrile von niederem α,β -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylnitril und Methacrylnitril sowie die Amide dieser Carbonsäuren, Acrylsäure- oder Methacrylsäureester mit niederem mehrwertigen Alkoholen, ungesättigte Sulfon- und Phosphonsäuren, aber z.B. auch niedere einfach- oder mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Ethylen, Propen und Butadien. Vorzugsweise enthält das zu polymerisierende Monomergemisch, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, 20 bis 90 Gew.-% an halogenhaltigen Monomeren.

Geeignete Polymerisationsinitiatoren sind vor allem anorganische Peroxide wie Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat und Wasserstoffperoxid. Ferner eignen sich Azoverbindungen wie 2,2'-Azobisisobutyronitril sowie organische Peroxide wie Dibenzoylperoxid, t-Butylperpivalat oder Hydroperoxide wie t-Butylhydroperoxid, aber auch kombinierte Systeme, die aus wenigstens einem organischen Reduktionsmittel und wenigstens einem Peroxid und/oder Hydroperoxid zusammengesetzt sind, z.B. t-Butylhydroperoxid und das Na-Salz der Hydroxymethansulfinsäure, sowie kombinierte Systeme, die darüber hinaus eine geringe Menge einer im Polymerisationsmedium löslichen Metallverbindung, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, enthalten, z.B. Ascorbinsäure-Eisen(II)-sulfat/Natriumperoxidisulfat, wobei anstelle von Ascorbinsäure auch häufig das Na-Salz der Hydroxymethansulfinsäure, Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit oder Natriummetabisulfit eingesetzt werden.

Die für die Emulsionspolymerisation eingesetzte Menge an Polymerisationsinitiatoren wird vorzugsweise niedrig gehalten und liegt, bezogen auf die Monomeren, in der Regel bei 0,05 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise beträgt ihr Anteil 0,1 bis 0,3 Gew.-%.

Vorzugsweise werden als grenzflächenaktive Substanzen ausschließlich anionische und/oder nichtionische Emulgatoren verwendet.

Vorzugsweise eingesetzte nichtionische Emulgatoren sind ethoxylierte Alkanole (EO-Grad: 2 bis 100, Alkylrest: C₈ bis C₃₅), ethoxylierte 1 bis 4

olefinische Doppelbindungen enthaltende Alkohole (EO-Grad: 2 bis 100, Kettenlänge: C₂ bis C₃₆), ethoxylierte mono-, di- oder tri-Alkylphenole oder -naphthole (EO-Grad: 2 bis 100, Alkylrest: C₄ bis C₁₆), ethoxylierte aliphatische Monocarbonsäuren (EO-Grad: 6 bis 50, Alkylrest: C₈ bis C₂₄) und ethoxylierte 1 bis 4 olefinische Doppelbindungen enthaltene Monocarbonsäuren (EO-Grad: 6 bis 50, Alkylrest: C₈ bis C₂₄).

In vorteilhafter Weise eingesetzte anionische Emulgatoren sind die Alkalimetall- und Ammoniumsalze der sulfatierten Derivate von 6 bis 18 C-Atome enthaltenden Alkanolen, 6 bis 18 C-Atome und 1 bis 4 olefinische Doppelbindungen enthaltenden Alkoholen, ethoxylierten Alkanolen (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C₁₂ bis C₁₈), ethoxylierten 1 bis 4 olefinische Doppelbindungen enthaltenden Alkoholen (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C₁₂ bis C₁₈) und von ethoxylierten Alkylphenolen (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C₈ bis C₁₄), die Alkalimetall- und Ammoniumsalze gesättigter und ungesättigter Carbonsäuren (Kettenlänge: C₈ bis C₂₄), die Alkalimetall- und Ammoniumsalze von 12 bis 18 C-Atome enthaltenden Alkylsulfonsäuren sowie die entsprechenden Salze von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₀ bis C₁₈) und von Estern der Sulfobornsteinsäure mit 4 bis 18 C-Atomen enthaltenden Alkoholen.

Neben anionischen und/oder nichtionischen Emulgatoren können als grenzflächenaktive Substanzen auch anionische und/oder nichtionische Schutzkolloide mitverwendet werden. Geeignete Schutzkolloide sind z.B. hochmolekulare Verbindungen wie Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Cellulosederivate, Polyacrylamide, Polymethacrylamide, Polycarbonsäuren oder deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze. Weiterhin können im Rahmen der Emulsionspolymerisation auch das Molekulargewicht regelnde Substanzen mitverwendet werden. Vorzugsweise beträgt die Gesamtmenge der eingesetzten grenzflächenaktiven Substanzen, bezogen auf das Monomergemisch, 0,5 bis 4 Gew.-%.

Die Emulsionspolymerisationstemperatur beträgt in der Regel 30 bis 90°C. Besonders an Verfärbungen freie erfindungsgemäße Dispersionen werden jedoch dann erhalten, wenn die Emulsionspolymerisationstemperatur 30 bis 70°C beträgt. Das Polymerisationsmedium kann sowohl aus Wasser als auch aus Mischungen aus Wasser und damit mischbaren Flüssigkeiten wie Methanol bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet. Die Emulsionspolymerisation kann sowohl als Chargenprozeß als auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließlich Stufen- oder Gradientenfahrrweise, durchgeführt werden. Bevorzugt ist das Zulaufverfahren, bei dem man einen Teil des Polymerisationsansatzes vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur

erhitzt und anschließend den Rest in getrennten Zulaufen, von denen einer oder mehrere die Monomeren in reiner oder in emulgierter Form enthalten, kontinuierlich, stufenweise oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles zuführt. Der Feststoffgehalt der so erhältlichen wäßrigen Polymerisationsdispersion beträgt im allgemeinen 5 bis 60 Gew.-%.

Als basische Mittel für die Erhöhung des pH-Wertes kommen insbesondere Metallsalze schwacher Säuren, z.B. Alkalimetallacetate, -formate oder -carbonate, tertiäre Amine wie Triethylamin, vor allem aber Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide oder -oxide wie KOH, NaOH und Ca(OH)₂ in Betracht, unter denen Ca(OH)₂ besonders bevorzugt wird.

Überraschenderweise weisen sowohl die erfindungsgemäßen wäßrigen Polymerisationsdispersionen als auch deren Verfärbungen, auch nach längerer Lagerung, im wesentlichen keine Verfärbung auf.

Beispiele

a) Herstellung von Ausgangsdispersionen D1 bis D8

D1: Eine Mischung aus 25 kg Wasser, 0,02 kg Emulgator I, 0,03 kg Natriumperoxidisulfat (Na₂S₂O₈) und 0,0005 kg Eisen(II)sulfat-Heptahydrat (FeSO₄ · 7H₂O) wurde auf die Polymerisationstemperatur von 50°C erhitzt und mit 5 % eines Zulaufs 1 sowie 5 % eines Zulaufs 2 versetzt und während 15 min bei 50°C gehalten. Anschließend wurden unter Aufrechterhaltung der Polymerisationstemperatur synchron die verbliebene Menge an Zulauf 1 sowie die verbliebene Menge an Zulauf 2 und ein Zulauf 3 während 3,5 h kontinuierlich zugesetzt. Danach wurden ebenfalls bei 50°C während 30 min ein Zulauf 4 und während 1 h ein Zulauf 5 kontinuierlich zugeführt. Nachfolgend wurde unter Zugabe einer Mischung aus 0,12 kg einer 70 gew.-%igen wäßrigen-alkoholischen Lösung von t-Butylhydroperoxid und 0,05 kg Emulgator I in 0,35 kg Wasser und anschließender Zugabe von 0,17 kg des Na-Salzes der Hydroxymethancoumarinsäure in 0,35 kg Wasser bei Raumtemperatur nachpolymerisiert.

Zulauf 1: 55 kg Vinylchlorid
10 kg Vinylpropionat
35 kg n-Butylacrylat
1,7 kg Emulgator II
0,78 kg Emulgator I und

- Zulauf 2: 41 kg Wasser
0.003 kg Na-Salz der Hydroxymethansulfinsäure,
0.125 kg Natriumacetat und
14 kg Wasser 5
- Zulauf 3: 0.162 kg Natriumperoxidisulfat
und
12 kg Wasser
- Zulauf 4: 0.048 kg Natriumperoxidisulfat
und 10
4 kg Wasser
- Zulauf 5: 0.0018 kg Na-Salz der Hydroxymethansulfinsäure,
0.0273 kg Natriumacetat und
4 kg Wasser 15

Emulgator I: Na-Salz des sulfatierten Derivats von ethoxyliertem iso-Octylphenol (EO-Grad: 25)

Emulgator II: ethoxyliertes iso-Octylphenol (EO-Grad: 25) 20

D2 bis D4: Wie D1, jedoch wurde die Emulsionspolymerisation in der genannten Abfolge anstelle von 50°C bei 60, 70 sowie 80°C durchgeführt.

D5 bis D8: In der genannten Abfolge wie D1 bis D4, jedoch wurde die Menge an eingesetztem Natriumperoxidisulfat jeweils um 50 % erhöht. 25

b) Zusatz basischer Mittel zu den Dispersionen D1 bis D8 und Überprüfung auf Verfärbung. Der pH-Wert der wäßrigen Phase der Dispersionen D1 bis D8 wurde jeweils durch Zusatz von Ammoniak, KOH, NaOH sowie Ca(OH)₂ auf einen Wert von 8 erhöht und die Verfärbung visuell beurteilt.

Bei der Verwendung von Ammoniak trat eine deutliche Gelbfärbung auf, wohingegen bei Verwendung von KOH und NaOH nur ein geringer Gelbstich und bei Verwendung von Ca(OH)₂ keine Verfärbung auftrat. Dort wo Verfärbungen auftraten, nahm die Intensität in der Abfolge von D1 bis D8 zu.

Anschließend wurden die alkalisch gestellten Dispersionen verfäulmt, im Trockenschrank bei 50°C 14 Tage gelagert und wieder visuell auf Verfärbung beurteilt. Die Ergebnisse entsprachen jenen für den flüssigen Zustand. 30 35 40 45 50

Patentansprüche

1. Wäßrige Polymerisatdispersionen, dadurch erhältlich, daß man ein Monomergemisch, das 10 bis 100 Gew.-% an halogenhaltigen Monomeren enthält, in Gegenwart von 0.5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Monomergemisch, an ausschließlich anionischen und/oder 55

nichtionischen grenzflächenaktiven Substanzen nach der Methode der radikalischen Emulsionspolymerisation in wäßrigem Medium polymerisiert und den pH-Wert der wäßrigen Phase der dabei anfallenden wäßrigen Polymerisatdispersion durch Zugabe von von Ammoniak sowie von primären und sekundären Aminen verschiedenen basischen Mitteln auf einen Wert von 5 bis 10 einstellt, wobei die Zugabe der basischen Mittel vor, während und/oder nach der Emulsionspolymerisation erfolgen kann.

2. Wäßrige Polymerisatdispersionen nach Anspruch 1, dadurch erhältlich, daß man das Monomergemisch in Gegenwart von 0.5 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Monomergemisch, an ausschließlich anionischen und/oder nichtionischen grenzflächenaktiven Substanzen polymerisiert.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaaten: ES

1. Verfahren zur Herstellung wäßriger Polymerisatdispersionen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Monomergemisch, das 10 bis 100 Gew.-% an halogenhaltigen Monomeren enthält, in Gegenwart von 0.5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Monomergemisch, an ausschließlich anionischen und/oder nichtionischen grenzflächenaktiven Substanzen nach der Methode der radikalischen Emulsionspolymerisation in wäßrigem Medium polymerisiert und den pH-Wert der wäßrigen Phase der dabei anfallenden wäßrigen Polymerisatdispersion durch Zugabe von von Ammoniak sowie von primären und sekundären Aminen verschiedenen basischen Mitteln auf einen Wert von 5 bis 10 einstellt, wobei die Zugabe der basischen Mittel vor, während und/oder nach der Emulsionspolymerisation erfolgen kann.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch erhältlich, daß man das Monomergemisch in Gegenwart von 0.5 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Monomergemisch, an ausschließlich anionischen und/oder nichtionischen grenzflächenaktiven Substanzen polymerisiert.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER
RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 11 2091

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	US-A-4 098 978 (B.K. MIKOFALVY ET AL.) " das ganze Dokument "	1,2	C 08 K 5:17 C 08 F 8:30 C 08 F 14:06
A	US-A-2 485 270 (V.L. FOLT)	1	
A	US-A-2 957 858 (R.T. O a DONNELL)	1	
A	US-A-3 068 184 (A. NOORDUYN ET AL.)	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 08 K C 08 F
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		09 Oktober 91	GLIKMAN J-F.M.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichttechnische Offenbarung P: Zwischenliteratur T: das Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist O: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument A: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

92042812